

ложение. Так, в рассматриваемом нами ряду длина связи металл - апи-кальный кислород (Me-O2) увеличивается от значения 2,16 Å для Fe до 2,35 Å для Cu. В структуре типа  $K_2NiF_4$  октаэдры практически всегда имеют некоторую степень искажения (сжаты в плоскости *ab* и вытянуты вдоль оси *c*) и фактически представляют собой бипирамиды. Однако, степень искажения может существенно возрастать, если в позиции В находится Ян-Теллеровский ион. Замещение Ni на Co приводит к уменьшению длины связи Me-O1; расстояние Me-O2 практически не изменяется, поскольку  $Co^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  в высокоспиновом состоянии не являются Ян-Теллеровскими ионами. Использование подхода, предложенного в [2], позволило установить, что корреляция диэлектрических характеристик и искажения координационных полиэдров связана, в основном, с деформацией связей (La,Sr)-O1 и (La,Sr)-O2b. Снижению диэлектрической проницаемости соответствуют более низкие величины нормированных длин связей. Исходя из полученных данных можно предполагать, что при фиксированном содержании кислорода лучшие диэлектрические характеристики будет иметь сложный оксид, содержащий железо, так как нормированные величины длин связей в этом твердом растворе наиболее близки к единице. Отметим, что керамический образец  $La_{1,8}Sr_{0,2}Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_4$  имеет наименьшую проводимость.

1. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. et al. //Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 122903.

2. Chen-Yang Shi., Zhong-Bo Hu., Yong-Mei Hao. // Journ. of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. P. 1333.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 14-03-00103 и УрО РАН № 12-У-3-1016.*

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $MnS - Lu_2S_3$

*Миникаева Г.Ф., Монина Л.Н.*

Тюменский государственный университет  
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Методами физико-химического анализа изучены фазовые равновесия в системе  $MnS-Lu_2S_3$  свыше 1000 К. В [1] указывается на образование соединения  $MnLu_2S_4$  (структурный тип шпинели). Температура, характер плавления и концентрационные интервалы существования не известны. Экспериментально подтверждено образование сложного сульфида  $MnLu_2S_4$  при соотношении исходных сульфидов 1MnS:1Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [2]. На рентгенограмме образца, содержащего 50 мол. % Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, охла-

жденного из расплава и отожженного при 1670 К, не обнаружено рефлексов исходных сульфидов  $\text{MnS}$  и  $\text{Lu}_2\text{S}_3$ . Соединение  $\text{MnLu}_2\text{S}_4$  образует эвтектики с  $\text{MnS}$  и  $\text{Lu}_2\text{S}_3$ . Эти качественные признаки указывают на конгруэнтный характер плавления фазы  $\text{MnLu}_2\text{S}_4$ . Не обнаружено образование сложного сульфида  $\text{MnLu}_4\text{S}_7$ . В периодической таблице  $\text{Mn}$  и  $\text{Fe}$  находятся рядом. Но их моносulfиды в устойчивом состоянии имеют различную кристаллическую решетку:  $\text{MnS}$  – кубической структуры,  $\text{FeS}$  – гексагональной. В системе  $\text{FeS}-\text{Lu}_2\text{S}_3$  образуются два сложных сульфида  $\text{FeLu}_2\text{S}_4$  и  $\text{Fe}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$  ( $4\text{FeS}:1\text{Lu}_2\text{S}_3$ ) кубической структуры [3]. Было предположено, что в системе  $\text{MnS}-\text{Lu}_2\text{S}_3$  образуется соединение  $\text{Mn}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$ . Дополнительно были исследованы образцы, содержащие 15–25 мол. %  $\text{Lu}_2\text{S}_3$  при различных условиях синтеза. Методом рентгенофазового анализа не обнаружено дополнительных рефлексов, которые можно было бы отнести к фазе  $\text{Mn}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$ . Образец, содержащий 15 мол. %  $\text{Lu}_2\text{S}_3$ , кристаллизованный из расплава и отожженный при 1670 К гомогенен. На рентгенограмме присутствуют только рефлексы  $\text{MnS}$  (твердый раствор на основе  $\text{MnS}$ ). Образцы, содержащие 20, 25 мол. %  $\text{Lu}_2\text{S}_3$ , кристаллизованные из расплава и отожженные при 1670 К, двухфазны. По данным РФА присутствуют рефлексы двух фаз  $\text{MnS}$  и  $\text{MnLu}_2\text{S}_4$ . На основе  $\text{MnS}$  образуется протяженная область твердого раствора, достигающая 17 мол. %  $\text{Lu}_2\text{S}_3$ , которая способствует дестабилизации гипотетической фазы  $\text{Mn}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$ . Предположено, что фаза  $\text{Mn}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$  может быть стабилизирована присутствием в составе образца ионов элементов, которые изоморфно замещают атомы марганца и имеющие меньший радиус. Таким ионом может являться ион  $\text{Fe}^{2+}$ . Изучены образцы составов  $\text{Fe}_3\text{MnLu}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mn}_2\text{Lu}_2\text{S}_7$ ,  $\text{FeMn}_3\text{Lu}_2\text{S}_7$ . Образцы, охлажденные из расплава и отожженные при 1670 К, по данным РФА не содержат дополнительных рефлексов, которые можно было бы отнести к фазе  $\text{Mn}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$  или  $\text{Fe}_4\text{Lu}_2\text{S}_7$  (для составов  $\text{Fe}_3\text{MnLu}_2\text{S}_7$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mn}_2\text{Lu}_2\text{S}_7$ ). На рентгенограммах присутствуют рефлексы  $\text{MnS}$  (для составов  $\text{Fe}_2\text{Mn}_2\text{Lu}_2\text{S}_7$ ,  $\text{FeMn}_3\text{Lu}_2\text{S}_7$ ) и  $\text{FeS}$  (для  $\text{Fe}_3\text{MnLu}_2\text{S}_7$ ), что может свидетельствовать об образовании твердого раствора в тройной системе.

1. Flahaut J., Laruelle P. Chimie crystalline des combinaisons ternaries soufrees, seleniurees et tellurees formees par les elements des terres rares // Progress in science and technology of rare earths. Oxford : Pergamon Press. 1968. V. 3. P. 149–208.

2. Monina L.N., Andreev O.V. The binary systems  $\text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) // Book of abstracts : «2<sup>nd</sup> International Conference on Competitive Materials and Technology Processes». Miskolc-Lillafured, Hungary, October 8–12. 2012. P. 167.

3. Мони́на Л. Н. Фазовые диаграммы систем  $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ), термохимические характеристики фазовых превращений: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Тюмень, 2010. 19 с.

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания оказания услуг НИР 3.3763.2011 (1-14).*

### СИСТЕМА $\text{Dy}_2\text{S}_3$ -EuS

*Демчук Ж.А., Русейкина А.В.*

Тюменский государственный университет  
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Впервые изучены фазовые равновесия в системе  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$  рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА), дюриметрическим (ДМА), визуально-политермическим (ВПТА) методами анализа. В системе образуется: соединение  $\text{EuDy}_2\text{S}_4$  структурный тип  $\text{CaV}_2\text{O}_4$  с параметрами э.я.:  $a = 11.877 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.940 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.213 \text{ \AA}$ . Заметных областей твердых растворов (ТР) на основе сложного сульфида  $\text{EuDy}_2\text{S}_4$  не обнаружено. В бинарной системе так же существует область ТР на основе исходных сульфидов  $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\text{EuS}$ ; эвтектика между сопряженными фазами.

Согласно РФА и МСА образцы 50 мол. %  $\text{EuS}$ , полученные медленным охлаждением из расплава, негомогенны, а после отжига при 1250 К в течение 2 мес. становятся однофазными (рис. 1).

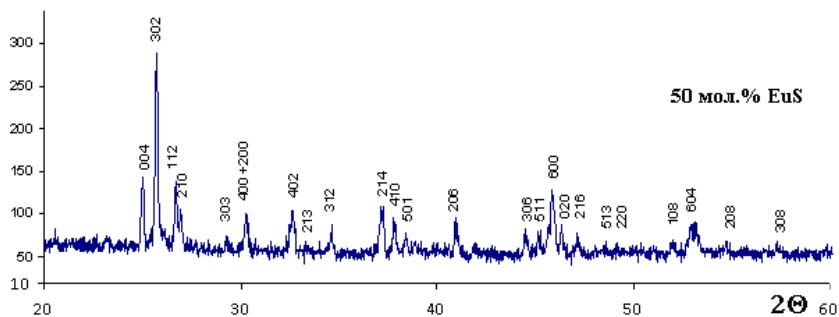


Рис. 1. Дифрактограмма образца системы  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{EuS}$ . Условия съемки на дифрактометре ДРОН 7:  $\text{Cu K}_\alpha$  – излучение,  $\text{Ni}$  – фильтр.  
Обозначения: hkl –  $\text{EuDy}_2\text{S}_4$ .

Микротвердость образцов фазы  $\text{EuDy}_2\text{S}_4$  составляет 3400 МПа (усредненное значение из 20 измерений). Изучение 24 образцов как охлажденных из расплава, так и отожженных, взятых из областей двух-